



(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.07.2002 Patentblatt 2002/27**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09B 67/22, C09B 57/00**

(21) Anmeldenummer: **98810373.5**

(22) Anmeldetag: **28.04.1998**

(54) **Diketopyrrolopyrrolzusammensetzungen**

Diketopyrrolopyrrol compositions

Compositions de dicétopyrrolopyrole

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

• **Schlöder, Ingo**  
**1753 Matran (CH)**

(30) Priorität: **06.05.1997 CH 105497**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 181 290**

**EP-A- 0 256 983**

**EP-A- 0 511 165**

**EP-A- 0 635 539**

**EP-A- 0 764 696**

**DE-A- 4 037 556**

**JP-A- 3 026 767**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.11.1998 Patentblatt 1998/46**

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding  
Inc.**  
**4057 Basel (CH)**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

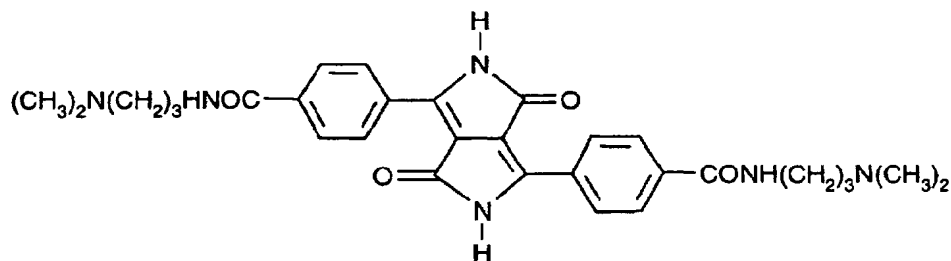
(72) Erfinder:  
• **Wallquist, Olof**  
**1723 Marly (CH)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffzusammensetzungen aus speziell mit Carbonamidgruppen substituierten Diketopyrrolopyrrolen und ihre Verwendung zur Verbesserung des Glanzes und der Rheologie von Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten.

**[0002]** In JP-A 91-26767 werden Diketopyrrolopyrrole mit 1 bis 4 speziellen Aminogruppen enthaltenden Substituenten, unter vielen anderen auch die Verbindung der Formel

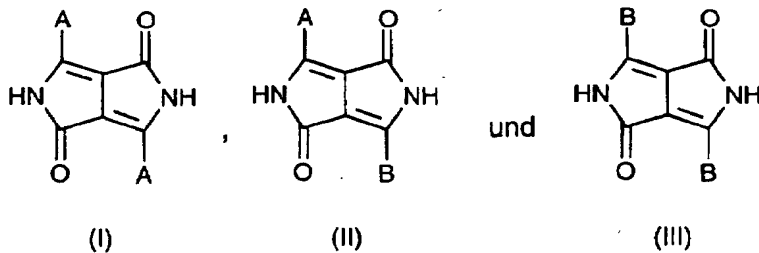


und ihre Verwendung als Dispergierhilfsmittel für Pigmente beschrieben. Solche Verbindungen verleihen den Pigmenten gutes rheologisches Verhalten und den damit erhaltenen Ausfärbungen einen schönen Glanz.

**[0003]** In DE 40 37 556 wird beschrieben, dass Beimengungen von Stoffzusammensetzungen aus drei Diketopyrrolopyrrolen die Rheologie verbessern können, allerdings müssen diese Diketopyrrolopyrrole partiell mit Sulfogruppen substituiert sein.

**[0004]** Es ist nun gefunden worden, dass diese Eigenschaften ganz überraschend verbessert werden können, wenn Stoffzusammensetzungen aus 3 verschiedenen Diketodiphenylpyrrolopyrrolen verwendet werden, wovon 2, eine in asymmetrischer und eine in symmetrischer Anordnung, in p-, oder bevorzugt in m-Stellung des Phenyls eine bzw. zwei spezielle Carbonamidgruppen tragen.

**[0005]** Die vorliegende Erfindung betrifft demnach Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln

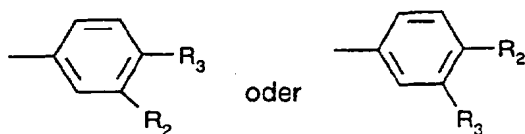


worin

A eine Gruppe



und  
B eine Gruppe



sind,

10  $R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,

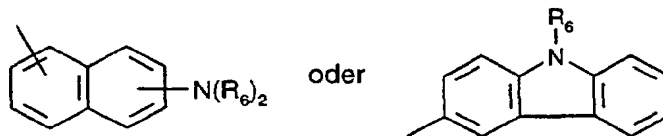
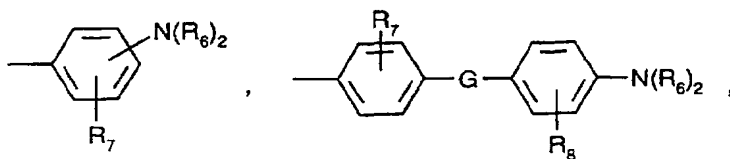
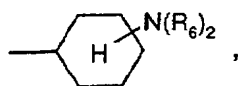
$R_2$  eine Gruppe COX ist, worin

X NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> oder einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, wobei das eine N-Atom mit der Carbonylgruppe ein Amid bildet, bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ist,

15  $R_4$  Wasserstoff, eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> und

$R_5$  eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(R<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.



bedeuten,

40 G eine direkte Bindung, -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=N-, -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -NR<sub>9</sub>- sein kann,

$R_6$  C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ist,

$R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl bedeuten,

$R_9$  Wasserstoff oder Methyl ist,

m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und

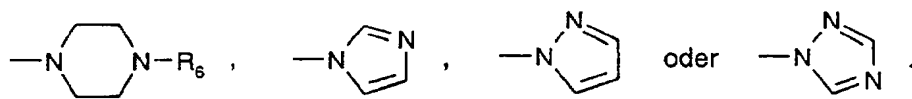
45 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

[0006] Bedeuten etwaige Substituenten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, so handelt es sich um unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl, oder um verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie beispielsweise Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, sec.-Amyl oder tert.-Amyl

[0007] In C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio für R<sub>1</sub> trifft Alkyl die gleiche Ausdeutung zu, wie eben für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl.

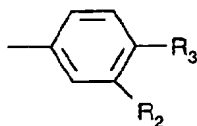
50 [0008]  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_7$  und  $R_8$  bedeuten als Halogen z.B. Jod, Brom oder insbesondere Chlor.

[0009] Bedeutet X einen heterocyclischen Rest enthaltend mindestens 2 N-Atome, so handelt es sich z.B. um Heterocyden der Formeln



B ist bevorzugt eine Gruppe

5



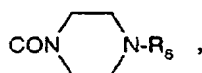
10 **[0010]** Von besonderem Interesse sind Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definitionen, worin

$R_1$  Methyl, verzweigtes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Phenyl, Halogen

15

$R_2$   $CONR_5R_6$  oder

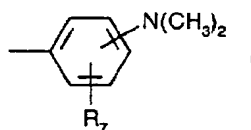
20



$R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff,

$R_5$  eine Gruppe  $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$  oder

25



30

$R_7$  Wasserstoff oder Methyl sind und

35

n eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

**[0011]** Bevorzugt werden Stoffzusammensetzungen gemäss der oben angegebenen Definition, worin

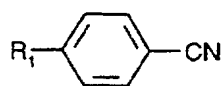
$R_1$  Methyl, tert.-Butyl, Phenyl oder Chlor,

40

$R_5$  eine Gruppe  $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$  und  
n 2 oder 3 bedeuten.

**[0012]** Die Herstellung der erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen erfolgt in Analogie zur allgemein bekannten Herstellungsmethode für Diketopyrrolopyrrole, wie sie in US 4 579 949 beschrieben ist, und zwar durch Mischsynthese, wobei z.B. 1 Mol eines Bernsteinsäurediesters mit 2 Mol eines Gemisches mindestens zweier Nitrile der Formeln

45

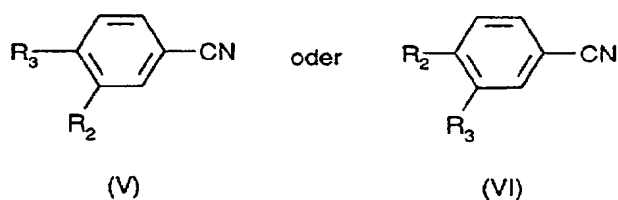


50

(IV)

und

55



10 worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird. Die beiden Nitrile der Formeln IV und V oder VI werden zweckmässig im Molverhältnis 1:4 bis 4:1 zueinander eingesetzt.

[0013] Die Nitrile der Formeln IV, V und VI sind bekannte Verbindungen. Sollten einige noch neu sein, so können sie in Analogie zu allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

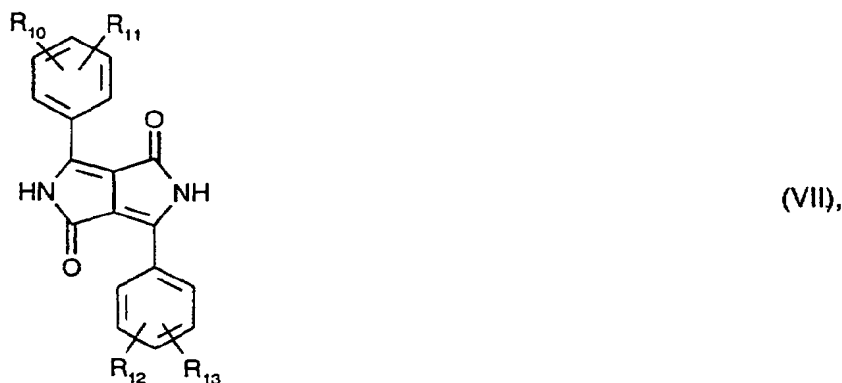
15 [0014] Wie bereits erwähnt ist gefunden worden, dass die Beimischung eines kleineren Anteils einer erfindungsgemässen Stoffzusammensetzung der oben angegebenen Definition zu einem Diketopyrrolopyrrolpigment eine ganz überraschende Verbesserung des rheologischen Verhaltens des letzteren und des Glanzes der damit erhaltenen Ausfärbungen zur Folge hat. Insbesondere wird das rheologische Verhalten von transparenten Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten verbessert. Zudem wird der Farbton des Diketopyrrolopyrrol-Pigmentes nicht oder höchstens in sehr geringem

20 Ausmass durch die erfindungsgemässen Stoffzusammensetzungen verändert.  
[0015] Des weiteren wurde gefunden, dass auch eine Beimischung von Diketopyrrolopyrrolen der Formel II mit den oben angegebenen Definitionen und Bevorzugungen allein zu einem Diketopyrrolopigment ebenfalls eine unerwartete Verbesserung des rheologischen Verhaltens und des Glanzes bewirkt.

25 [0016] Die Diketopyrrolopyrrole der Formel II kann man beispielsweise nach der in US 4,778,899 beschriebenen Methode herstellen.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind demnach Pigmentzusammensetzungen enthaltend

a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigments, insbesondere eines der Formel



45 worin  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CO}_2\text{R}_6$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , CN oder Phenyl bedeuten, und

50 b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II der oben angegebenen Definition.

[0018] Bevorzugt setzt man als Komponente b) eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III der oben angegebenen Definition ein.

55 [0019] Bevorzugte 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII sind jene, worin  $R_{10}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander Cl,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , CN oder Phenyl bedeuten und  $R_{11}$  und  $R_{13}$  Wasserstoff sind.

[0020] Bevorzugt sind Pigmentzusammensetzungen enthaltend 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin

R<sub>11</sub> und R<sub>13</sub> für Wasserstoff steht, und  
 R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> und R<sub>1</sub> gleich sind, und  
 bevorzugt für Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor

stehen.

**[0021]** Bei den 1,4-Diketopyrrolopyrrolen der Formel VII handelt es sich um bekannte Verbindungen.

**[0022]** Das Vermischen der beiden Komponenten a) und b) erfolgt nach beliebigen, allgemein bekannten Methoden. Die Komponente b) kann z.B. als feuchter Presskuchen oder als Pulver während der Synthese, der Rekristallisation oder der Filtration der Komponente a) dieser letzteren beigemischt werden. Die Komponenten a) und b) können auch durch intensives Mischen bzw. Mahlen vermischt werden oder sie können dem zu färbenden hochmolekularen organischen Material zugegeben werden und während des Dispersionsprozesses vermischt werden.

**[0023]** Die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen können als Pigmente zum Färben von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

**[0024]** Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen gefärbt bzw. pigmentiert werden können, sind z.B. Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, wie Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polytetrafluoroethylen, Polyamide, Polyurethane, Polyester, Polyether-ketone, Polyphenylenoxide, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

**[0025]** Die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten einzusetzen. Bezogen auf das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material kann man die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.%, einsetzen.

**[0026]** Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen, wie Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsamen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

**[0027]** Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Drucken, zeichnen sich durch gute allgemeine Eigenschaften, wie hohe Farbstärke, gute Dispergierbarkeit, gute Überlackier-, Migrations-, Hitze-, Licht- und Wetterbeständigkeit, geringe Viskosität sowie durch einen guten Glanz aus.

**[0028]** Ferner weisen die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen im Vergleich zu den unmodifizierten Basispigmenten verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften in der Applikation auf, wie eine verbesserte Rheologie und Lagerbeständigkeit, geringere Trenneffekte wie Ausschwimmen bei der Mitverwendung von z.B. Weisspigmenten, und eine geringere Flockulationstendenz. Infolge der guten rheologischen Eigenschaften dieser Kompositionen ist es auch möglich, Anstrichstoffe und Lacke hoher Konzentration (sogenannte high loadings) herzustellen. Dabei wird zusätzlich ein hoher Glanz erreicht. Der Farbton wird durch die Beimischung der erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen nicht oder nur in sehr geringem Ausmass verändert. Sie eignen sich demnach vorzugsweise zum Färben von Druckfarben und Lacken, insbesondere für Metalleffektlackierungen.

**[0029]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

**[0030]** Beispiel 1: In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 9,2 g Natrium in einem Gemisch von 50 ml trockenem t-Amylalkohol und 140 ml trockenem Xylol gegeben, und bei 150°C gerührt bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Nun werden 18,5 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 12,74 g 4-t-Butylbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 23,95 g Bersteinsäure-di-t-butylester in 60 ml Xylol dazu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt, zu einem Gemisch aus 670 ml Wasser und 24,6 g Essigsäure gegeben und der Sulfierkolben mit 160 ml Methanol gespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird zuerst mit viel Wasser, dann mit wenig Gemisch Wasser/ Methanol 1:1 gewaschen und über Nacht bei 80°C im Vakuumschrank getrocknet. Ausbeute: 24,75 g (65 %) eines orangen Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	72.07	7.12	8.75
Ber.	72.00	7.18	8.69

Beispiel 2:

**[0031]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.37 g 4-Chlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 2.32 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N	Cl
Gef.	61.69	4.33	9.50	11.98%
Ber.	63.93	5.14	12.42	7.86 %

Beispiel 3:

**[0032]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.79 g 4-Biphenylnitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 2.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	74.13	5.36	8.47 %
Ber.	73.15	5.73	11.37%

Beispiel 4:

**[0033]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.17 g 4-Toluenitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 1.23 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	67.43	6.08	10.49%
Ber.	69.75	6.09	13.01%

Beispiel 5: (wie Beispiel 1)

**[0034]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 1.15 g Natrium in ein Gemisch von 7 ml trockenem t-Amylalkohol und 13 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 2.31 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 1.33 g 4-Methoxybenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 3.07 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 10 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt

# EP 0 877 058 B1

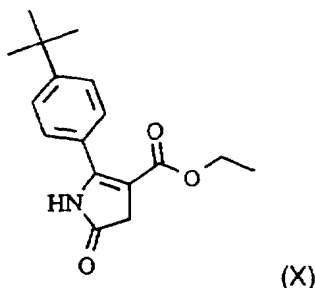
und auf ein Gemisch aus 85 ml Wasser und 3.06 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 25 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert.

**[0035]** Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 0.71 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	65.12	5.61	8.83 %
Ber.	67.25	5.87	12.55%

## Beispiel 6:

**[0036]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 30 ml tert.-Amylalkohol vorgelegt. Nach der Zugabe von 0.76 g Natrium wird das Gemisch auf 92-102°C aufgewärmt. Das geschmolzene Natrium wird unter heftigem Rühren über Nacht bei 100-107°C gehalten. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 100°C 2.77 g 3-Cyano-(3-dimethylamino-propyl)-benzamid und anschliessend während 2 Stunden portionenweise 3.16 g des Pyrrolinons der Formel (X)



[hergestellt nach Ann. 260, S. 137 (1890)] zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 60°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 25 ml Wasser und 25 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wird 4 Stunden bei 70°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser und Methanol gewaschen bis das Filtrat farblos ist, und dann bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 1.1 g eines orangen Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	70.54	7.01	11.82
Ber.	71.16	6.82	11.86

## Beispiel 7:

**[0037]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 9.25 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.73 g 3-Toluenitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 13.4 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	69.59	6.44	11.01%



# EP 0 877 058 B1

(fortgesetzt)

Analyse	C	H	N
Ber.	69.75	6.09	13.01%

## Beispiel 8:

**[0038]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 3.68 g Natrium in ein Gemisch von 20 ml trockenem t-Amylalkohol und 56 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 4.10 g Isophthal-säure-dinitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 9.58 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 24 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 270 ml Wasser und 9.85 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 60 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 12.2 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	66.60	5.78	13.45%
Ber.	68.01	5.25	15.86%

## Beispiel 9:

**[0039]** In einem Sulfierkolben werden unter Stickstoff 4.60 g Natrium in ein Gemisch von 25 ml trockenem t-Amylalkohol und 90 ml trockenem Xylol gegeben und bei 150°C gerührt, bis das Natrium vollständig abreagiert hat. Zur entstandenen Lösung werden dann bei 90°C 7.40 g 3-Cyano-(3-dimethylaminopropyl)-benzamid und 5.50 g 3,4-Dichlorbenzonitril zugegeben. Anschliessend tropft man langsam bei 120°C eine Lösung von 11.98 g Bernsteinsäure-di-t-butylester in 30 ml Xylol zu. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden am Rückfluss gerührt, auf 50°C abgekühlt und auf ein Gemisch aus 325 ml Wasser und 12.31 g Essigsäure gegeben. Der Sulfierkolben wird mit 70 ml Methanol nachgespült. Anschliessend wird das Gemisch mit Wasserdampf destilliert, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und filtriert. Der Rückstand wird mit viel Wasser und dann mit wenig Gemisch Wasser/Methanol 1:1 gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 10.5 g eines roten Pulvers.

Analyse	C	H	N
Gef.	58.88	4.59	8.37 %
Ber.	59.39	4.57	11.54%

## Beispiel 10: Herstellung einer Pigmentzusammensetzung

**[0040]** 45.5 g einer Presskuchens (34.1 %) eines Pigmentgemisches aus 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3-phenyl-6-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 1, US Patent 5476949, werden in 450 ml Wasser 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt und dann 18 Stunden stehen gelassen (= Suspension 1). Gleichzeitig werden 0.989 g Produkt aus Beispiel 1 in 30 ml Methanol während einer Stunde bei Raumtemperatur verrührt, mit 30 ml Wasser versetzt und ebenfalls 18 Stunden stehengelassen (= Suspension 2). Beide Suspensionen werden nochmals einzeln für 1 Stunde bei Raumtemperatur verrührt. Anschliessend wird der Suspension 2 zu Suspension 1 gegossen. Der Rückstand wird mit etwas Wasser gespült und während 2 Minuten mit einem Ultraturax bei 13500 bis 20500 UpM gut durchmischt. Dem Schäumen wird mit etwas 1.6 Hexandiol entgegengewirkt. Die Suspension wird für 4 Stunden bei Raumtemperatur verrührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumschrank getrocknet. Man erhält 16.1 g eines orange-roten Pulvers.

**[0041]** Beispiel 11: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 36.3 g Presskuchen (2.7 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-biphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 19, US Patent 4579949. Man erhält 16,0 g eines dunkelroten Produktes.

**[0042]** Beispiel 12: Man verfährt analog Beispiel 10, ersetzt aber das Pigmentgemisch im Beispiel 10 mit 50.1 g Presskuchen (30.9 %) von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, hergestellt gemäss Beispiel 6, US Patent 4579949. Man erhält 16.5 g eines roten Produktes.

[0043] Beispiel 13: Herstellung einer Zusammensetzung enthaltend hochmolekulares organisches Material und Pigmentgemische aus Beispiel 10:

5,0 g des Pigmentgemisches aus Beispiel 10, 200 g Glasperlen ( $\varnothing = 2$  mm), 28,5 g CAB-Lösung bestehend aus

41,0 g Celluloseacetobutyrat @CAB 531.1, 20% ig in Butanol/Xylol 2:1 (Eastman Chem.)

1,5 g Zirkonium Octoat,

18,5 g @SOLVESSO 150 (ESSO)

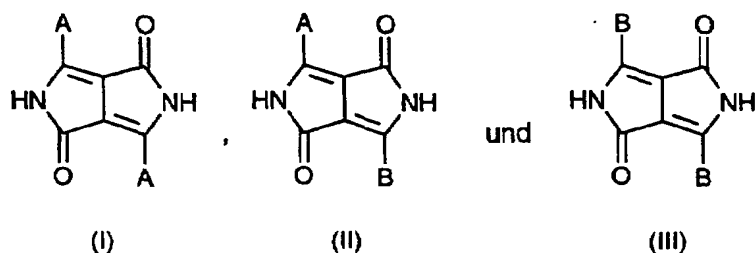
21,5 g Butylacetat und

17,5 g Xylol

38,0 g Polyesterharz @DYNAPOL H700 (Dynamit Nobel) und 28,5 g Melaminharz MAPRENAL MF650 (Hoechst) werden zusammen während 360 Minuten mit einer Schüttelmaschine dispergiert. Das Fließverhalten des so erhaltenen Lacks wird mit einem Viskosimeter Mettler RM 180 (25°C) gemessen. Der Lack zeichnet sich durch ausgezeichnete rheologischen Eigenschaften aus.

### Patentansprüche

1. Stoffzusammensetzungen enthaltend mindestens 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln



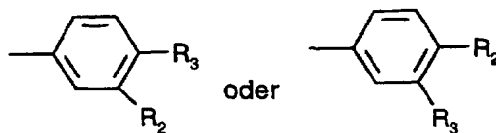
worin

A eine Gruppe



und

B eine Gruppe



sind,

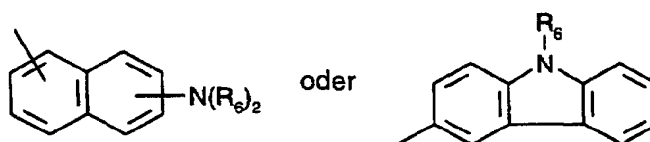
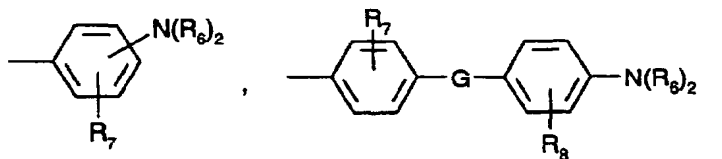
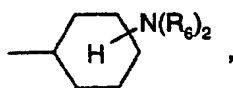
$R_1$   $C_1$ - $C_8$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio, Halogen oder Phenyl bedeutet,

$R_2$  eine Gruppe COX ist, worin

X  $NR_4R_5$  bedeutet,

$R_3$  Wasserstoff, Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl ist,

$R_4$  Wasserstoff, eine Gruppe  $-(CH_2)_m-CH_3$  oder  $R_5$  und  
 $R_5$  eine Gruppe  $-(CH_2)_n-N(R_6)_2$ ,



25 bedeuten,

G eine direkte Bindung,  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  oder  $-NR_9-$  sein kann,

$R_6$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl ist,

30  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten,

$R_9$  Wasserstoff oder Methyl ist,

m Null oder eine Zahl von 1 bis 17 und

n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten.

35 **2. Stoffzusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass**

$R_1$  Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor,

$R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff,

40  $R_5$  eine Gruppe  $-(CH_2)_n-N(CH_3)_2$  und

n 2 oder 3 bedeuten.

**3. Pigmentzusammensetzungen enthaltend**

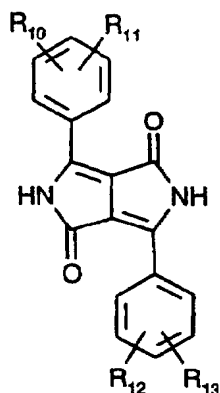
45 a) 80-99,9 Gew.% mindestens eines 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmentes,

b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäß Anspruch 1 oder ein Diketopyrrolopyrrol der Formel II, wobei die 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmente nach a) unterschiedlich von der Stoffzusammensetzung nach b) und Diketopyrrolopyrrol der Formel II sind."

50 **4. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Komponente b) 0,1-20 Gew.% einer Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III gemäß Anspruch 1 einsetzt.**

**5. Pigmentzusammensetzungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass unter**

55 a) ein 1,4-Diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigment der Formel



(VII),

worin  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  und  $R_{13}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Cl, Br,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , CN oder Phenyl bedeuten enthalten ist.

6. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 1,4-Diketopyrrolo [3,4-c]pyrrole der Formel VII und eine Stoffzusammensetzung enthaltend 3 Diketopyrrolopyrrole der Formeln I, II und III, worin

$R_{11}$  und  $R_{13}$  für Wasserstoff steht, und  
 $R_{10}$ ,  $R_{12}$  und  $R_1$  gleich sind,

enthält.

7. Pigmentzusammensetzungen gemäss Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**

$R_{10}$ ,  $R_{12}$  und  $R_1$  Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Phenyl oder Chlor bedeuten.

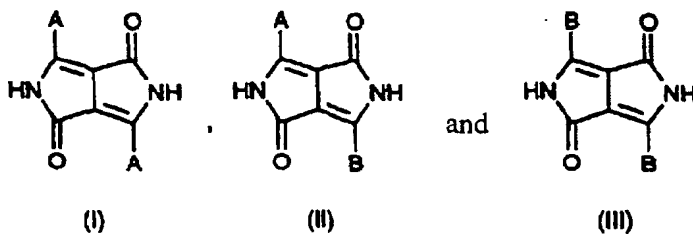
8. Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie hochmolekulares organisches Material und eine Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem organischem Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** man dieses mit einer färberisch wirksamen Menge einer Pigmentzusammensetzung gemäss Anspruch 3 versieht.

10. Hochmolekulares organisches Material hergestellt gemäss Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Lack oder eine Druckfarbe ist.

## Claims

1. A substance composition comprising at least 3 diketopyrrolopyrroles of formulae



wherein

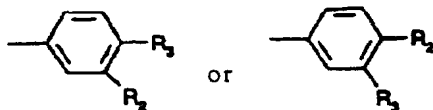
A is a

5



group and  
B is a

10



15

group,

20

$R_1$  is  $C_1$ - $C_6$ alkyl,  $C_1$ - $C_6$ alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ alkylthio, halogen or phenyl,

$R_2$  is a COX group, in which

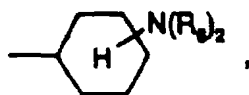
X is  $NR_4R_5$ ,

$R_3$  is hydrogen, halogen or  $C_1$ - $C_6$ alkyl,

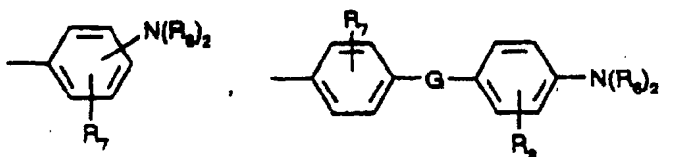
$R_4$  is hydrogen, a  $-(CH_2)_m-CH_3$  group, or  $R_5$  and

25

$R_5$  is a  $-(CH_2)_n-N(R_6)_2$ ,

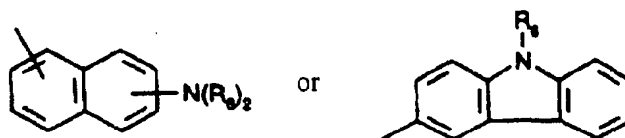


30



35

40



45

group,

50

G may be a direct bond,  $-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  or  $-NR_9-$ ,

$R_6$  is  $C_1$ - $C_6$ alkyl,

$R_7$  and  $R_8$  are each independently of the other hydrogen, halogen,  $C_1$ - $C_6$ alkyl,

$R_9$  is hydrogen or methyl,

m is zero or a number from 1 to 17, and

55

n is a number from 2 to 6.

2. A substance composition according to claim 1, wherein

R<sub>1</sub> is methyl, tert-butyl, tert-amyl, phenyl or chloro,  
 R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are hydrogen,  
 R<sub>5</sub> is a -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> group, and  
 n is 2 or 3.

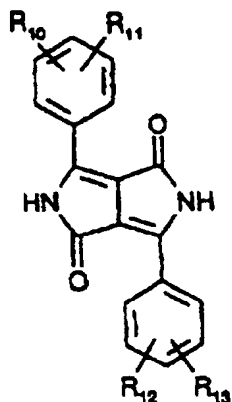
3. A pigment composition comprising

- a) 80-99.9% by weight of at least one 1,4-diketo-pyrrolo[3,4-c]pyrrole pigment, and  
 b) 0.1-20% by weight of a substance composition comprising 3 diketopyrrolopyrroles of formulae I, II and III according to claim 1 or a diketopyrrolopyrrole of formula II,

the 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pigments of a) being different from the substance composition b) and diketo-pyrrolopyrrole of formula II.

4. A pigment composition according to claim 3, wherein component b) is 0.1-20% by weight of a substance composition comprising 3 diketopyrrolopyrroles of formulae I, II and III according to claim 1.

5. A pigment composition according to claim 3, wherein a) comprises a 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pigment of formula



(VII),

in which R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> are each independently of one another hydrogen, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CN or phenyl.

6. A pigment composition according to claim 3, which comprises 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrroles of formula VII and a substance composition comprising 3 diketopyrrolopyrroles of formulae I, II and III in which

R<sub>11</sub> and R<sub>13</sub> are hydrogen, and  
 R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> and R<sub>1</sub> are identical.

7. A pigment composition according to claim 6, wherein

R<sub>10</sub>, R<sub>12</sub> and R<sub>1</sub> are methyl, tert-butyl, tert-amyl, phenyl or chloro.

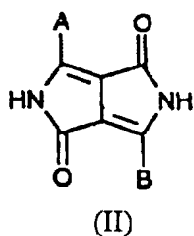
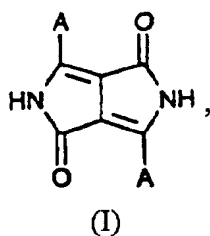
8. A composition which comprises high molecular weight organic material and a pigment composition according to claim 3.

9. A process for preparing high molecular weight organic material, which comprises providing said material with a tinctorially effective amount of a pigment composition according to claim 3.

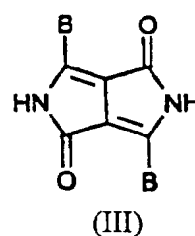
10. A high molecular weight organic material prepared according to claim 9, which is a paint or printing ink.

## Revendications

1. Compositions contenant au moins 3 dicétopyrrolopyrroles ayant les formules



et

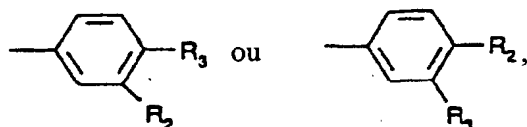


dans lesquelles

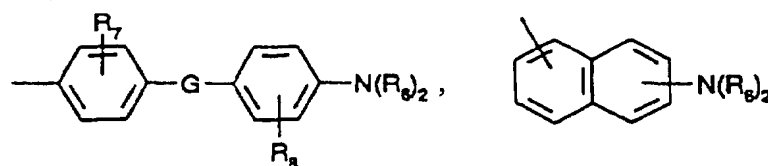
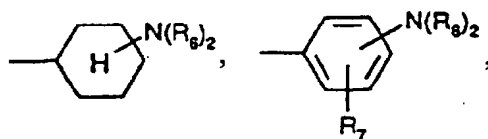
A représente un groupe



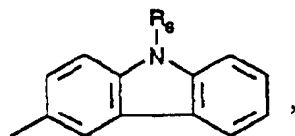
B et représente un groupe



$R_1$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , alcoxy en  $C_1-C_6$ , alkylthio en  $C_1-C_6$ , halogéno ou phényle,  
 $R_2$  représente un groupe COX dans lequel  
 X représente un groupe  $NR_4R_5$ ,  
 $R_3$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ ,  
 $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un groupe  $-(CH_2)_m-CH_3$  ou  $R_5$ , et  
 $R_5$  représente un groupe  $-(CH_2)_n-N(R_6)_2$ ,



ou



- G peut être une liaison directe ou un groupe  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$  ou  $-\text{NR}_9-$ ,  
 $\text{R}_6$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,  
 $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,  
 $\text{R}_9$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,  
 $m$  est 0 ou un nombre de 1 à 17 et  
 $n$  est un nombre de 2 à 6.

## 2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que

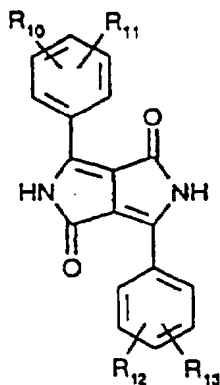
- $\text{R}_1$  représente un groupe méthyle, tert-butyle, phényle ou chloro,  
 $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  sont des atomes d'hydrogène,  
 $\text{R}_5$  représente un groupe  $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  et  
 $n$  est 2 ou 3.

## 3. Compositions de pigments contenant

- a) de 80 à 99,9 % en masse d'au moins un pigment de type 1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrrole,  
 b) de 0,1 à 20 % en masse d'une composition contenant 3 dicétopyrrolopyrroles ayant les formules I, II et III selon la revendication 1 ou un dicétopyrrolopyrrole de formule II, les pigments de type 1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrrole selon a) étant différents de la composition selon b) et du dicétopyrrolopyrrole de formule II.

## 4. Compositions de pigments selon la revendication 3, caractérisées en ce que l'on utilise comme constituant b) de 0,1 à 20 % en masse d'une composition contenant 3 dicétopyrrolopyrroles ayant les formules I, II et III selon la revendication 1.

## 5. Compositions de pigments selon la revendication 3, caractérisées en ce que a) contient un 1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrrole de formule



(VII),

dans laquelle  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$ ,  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{13}$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe Cl, Br,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , CN ou phényle.



6. Compositions de pigments selon la revendication 3, **caractérisées en ce qu'**elles contiennent des 1,4-dicétopyrrolo[3,4-c]pyrroles de formule VII et une composition contenant 3 dicétopyrrolopyrroles ayant les formules I, II, III, dans lesquelles

5            $R_{11}$  et  $R_{13}$  représentent des atomes d'hydrogène et  
 $R_{10}$ ,  $R_{12}$  et  $R_1$  sont identiques.

7. Compositions de pigments selon la revendication 6, **caractérisées en ce que**  $R_{10}$ ,  $R_{12}$  et  $R_1$  représentent des groupes méthyle, tert-butyle, tert-amyle, phényle ou chloro.

10

8. Composition **caractérisée en ce qu'**elle contient un matériau organique de masse molaire élevée et une composition de pigments selon la revendication 3.

9. Procédé de préparation d'un matériau organique de masse molaire élevée, **caractérisé en ce qu'**on y introduit une quantité efficace pour la coloration d'une composition de pigments selon la revendication 3.

15

10. Matériau organique de masse molaire élevée préparé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'**il s'agit d'un vernis ou d'une encre d'impression.

20

25

30

35

40

45

50

55